

09/890774

PCT/JP00/00562

日本国特許庁

02.02.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/102

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年10月26日

REC'D 07 APR 2000

WIPO

PCT

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第304228号

出願人

Applicant(s):

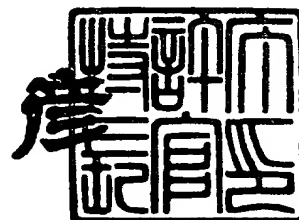
株式会社ジャパンエナジー

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3014088

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD110929A1

【提出日】 平成11年10月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00  
H01L 21/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャ  
パンエナジー 内

【氏名】 野田 朗

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャ  
パンエナジー 内

【氏名】 佐藤 賢次

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャ  
パンエナジー 内

【氏名】 荒川 篤俊

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期表第 1 2 ( 2 B ) 族元素及び第 1 6 ( 6 B ) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散により p n 接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して成る光電変換機能素子であって、

前記拡散の深さを上記基板の表面から 0 . 3  $\mu$  m 以上 2 . 0  $\mu$  m 以下としたことを特徴とする光電変換機能素子。

【請求項 2】

上記化合物半導体結晶基板が、Z n T e , Z n S e , Z n O の何れかであることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換機能素子。

【請求項 3】

上記拡散源が A l , G a または I n あるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光電変換機能素子。

【請求項 4】

発光中心波長が 5 5 0 n m から 5 7 0 n m であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、周期表第 1 2 ( 2 B ) 族元素及び第 1 6 ( 6 B ) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いて作製される L E D ( 発光ダイオード ) や L D ( 半導体レーザ ) 等の光電変換機能素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

周期表第 1 2 ( 2 B ) 族元素及び第 1 6 ( 6 B ) 族元素からなる化合物半導体 ( 以下、II-VI 族化合物半導体という。 ) は、C d T e を除き、一般に p 型、n

型の伝導型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定された範囲に留まっている。

## 【 0 0 0 3 】

例えば  $ZnSe$  系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製する方法においては、 $GaAs$  基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層もの  $ZnSe$  系の混晶薄膜を形成し、その後に電極を形成して  $pn$  接合型の発光ダイオードを作製している。

## 【 0 0 0 4 】

この発光ダイオードの作製に際して、 $ZnSe$  系材料は、熱平衡状態では  $p$  型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して混晶薄膜を形成していた。

## 【 0 0 0 5 】

このような  $ZnSe$  系の材料を用いた発光ダイオードとしては、例えば波長  $480\text{nm}$  の青色  $LED$  が試作されている。また、 $CdZnSe-ZnSe$  の量子井戸構造で青色  $LD$  (レーザダイオード) の作成が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記  $ZnSe$  材料系以外では、 $II-VI$  族化合物半導体を用いた光電変換機能素子は未だ実用化されるに至っていない。

## 【 0 0 0 7 】

即ち、 $II-VI$  族化合物半導体を用いた光電変換機能素子にあっては、 $II-VI$  族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性に阻まれて、材料系が極めて限定されてしまうという問題があった。

## 【 0 0 0 8 】

また、導電型の制御を可能にするためにはエピタキシャル成長方法を用いる必要があるため生産性が低く、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必

要とするため、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

【0009】

そこで本発明者等は、上記課題に取り組み、II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、熱拡散によりpn接合を形成する光電変換機能素子の製造方法を提案した（特願平11-29138号）。

【0010】

ところが、その後の研究により、上記製造方法によって光電変換機能素子を作製する場合、基板そのものを発光させる構造を採るため、基板に直接遷移型の半導体を用いる必要があり、光の吸収による減衰が大きいことが判った。また、発光の素子構造は拡散によって形成されるためホモ接合であり、基板の表面領域における光の吸収が大きく、発光強度を高めることが困難であることが判明した。

【0011】

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、発光強度の高い光電変換機能素子を提供することを主な目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る光電変換機能素子は、周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散によりpn接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して成る光電変換機能素子であって、前記拡散の深さを上記基板の表面から0.3μm以上2.0μm以下としたものである。

【0013】

このように、拡散の深さを限定したことにより光の吸収による減衰を低減して発光強度を高めることができる。

【0014】

なお、上記化合物半導体結晶基板が、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかであるようにするとよい。ZnTe、ZnSe、ZnO基板上に拡散源を蒸着しア

ニールを行うことにより、自己補償効果を抑制できバンド端発光を利用した光電変換機能素子を安定して生産することができる。

## 【0015】

また、上記拡散源がAl, GaまたはInあるいはそれらの合金であるようにしてもよい。前記Al, Ga, Inは、基板表面付近に存在する酸素等の不純物と安定した化合物を形成しやすく、それらの不純物をゲッタリングすることができるため、基板表面の純度を上げることができ、緑色光の発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して得ることができる。

## 【0016】

さらに、発光中心波長が550nmから570nmであるようにできる。

## 【0017】

以下に、本発明者が、本発明に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

## 【0018】

まず、本発明者は、先に提案した「II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散によりpn接合を形成する光電変換機能素子の製造方法」についてさらに研究を重ねた結果、上記製造方法によって製造した光電変換機能素子においては、基板の表面領域における光に対する吸収が大きいことが発光強度を高めるための妨げとなっていることに気づいた。

## 【0019】

即ち、ZnTe, ZnSe, ZnO等のII-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、それら基板の表面にAl等の拡散源を蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して発光ダイオードを作製してその発光特性を調べた。その結果、発光した光の大部分は基板の表面付近で吸収されてしまい、外部に放出される光がかなり弱くなっていた。その原因は、基板を構成するZnTe, ZnSe, ZnO等が直接遷移型であることが一因であると推測される。

## 【0020】

つまり、例えばZnTeにおいては、バンド端発光の550nmの光に対する

吸収係数  $a$  は、 $\sim 1 \times 10^4 / \text{cm}$  であり、光は  $1 \mu\text{m}$  の厚さ毎に  $1/e$  ( $e = 2.73$ ) に減衰する。即ち、発光した光が基板を通過する厚みが大きくなるにつれて指数関数的に減衰してしまう。したがって、バンド端発光を利用した光電変換機能素子においては、光が減衰してしまう前に、基板表面から取り出す必要がある。

## 【0021】

以上の点についてさらに検討を加えた結果、光電変換機能素子の発光強度を高めるためには、拡散深さを、所望の強度の光を取り出すことのできる範囲内に収まるようにする必要があるとの結論を得た。

## 【0022】

また、前出の先願に係る技術では、拡散により  $p-n$  接合を形成する場合に、拡散により達成可能なキャリア濃度や少数キャリアの拡散長に対するデータがなかったため、ドーパントの拡散距離を最適化することができなかった。

## 【0023】

そこで、 $p$  型  $\text{ZnTe}$  を基板に用い、 $\text{Al}$  を拡散源とした場合の最適な拡散深さを決定すべく実験を行った。

## 【0024】

まず、 $p$  型  $\text{ZnTe}$  の基板上に拡散源としての  $\text{Al}$  を蒸着し、熱拡散により  $p-n$  接合を形成し、基板の表裏に電極を形成して発光ダイオードを作製した。そして、その発光ダイオードを EBIC (Electron beam induced current) 法で評価した結果、図 1 のグラフに示すように、基板のキャリア濃度と比べてドーパントのキャリア濃度は同程度か、若干低くなることが判った。また、少数キャリアの拡散長は短く  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  程度であることも判った。

## 【0025】

上記の結果から、基板の最適なキャリア濃度範囲で、接合部分から  $n$  型層に形成される空乏層の厚さは  $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$  であると推測される。そして、空乏層端から少数キャリアの再結合による発光を基板表面から取り出すためには少なくとも発光領域から表面まで  $1/a$  ( $a$  は吸収係数) 以内にする必要があると考えられる。



## 【0026】

即ち、ZnTeの場合、 $1/a$ は $1\mu\text{m}$ であり、空乏層幅と拡散長を考慮すると、接合界面は $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲に形成するのが最適であるとの知見を得た。実験の結果、拡散距離（拡散深さ）が表面から $2.0\mu\text{m}$ を越えると緑色発光が殆ど観察されず、 $0.3\mu\text{m}$ 未満ではリーク電流が増大し、部分的に緑色を観察できる程度であった。このことから、上記拡散距離 $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ の有効性を確認することができた。

## 【0027】

なお、接合界面の位置は、SEM(secondary electron microscope)で基板の劈開面を観察し、SEM像の濃淡によって確認することができる。

## 【0028】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係る光電変換機能素子の実施形態を説明する。

## 【0029】

まず、融液成長法で得られた転位密度が5000個以下のZnTe結晶の基板を6枚用意した。

## 【0030】

これらの基板は、ラップ後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸： $100\text{ml}/1$ +臭素： $5\text{ml}/1$ ）等で表面を数ミクロン除去した。

## 【0031】

その後、各基板を真空蒸着装置に収容して、 $2\times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ $1,000\sim 10,000\text{\AA}$ の厚さ、好ましくは $1,500\sim 5,000\text{\AA}$ の厚さで蒸着した。

## 【0032】

上記拡散源は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される試料とは異なる導電型（例えば、試料がp型の場合はn型、試料がn型の場合はp型）を示す準位を補償する欠陥（空孔、または、当該空孔を含む欠陥）が形成されることを阻止する効果と、基板表面の不純物（例えば、O, Li, Ag, Cu, A

u の少なくとも一つ) をゲッターリングする効果がある。

【0033】

なお、ここでは拡散源は Al に限定されるものでなく、Al に代えて Ga, In あるいはそれらの合金としてもよい。

【0034】

次いで、表面に Al を蒸着した基板を拡散炉に順次収容して、窒素雰囲気中で 420℃で、0.5時間、2時間、8時間、16時間、32時間および72時間の6種類の熱拡散を行った。これにより、6種類の拡散深さで p-n 接合を形成することができる。

そして、上記熱拡散処理後に、各基板の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

【0035】

上述のようにして作製した計6種類の各発光ダイオードについて、表面側に残った Al と裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価し、表1に示すような結果を得た。

【0036】

【表1】

拡散定数  $5.02 \times 10^{-13}$  (420℃)

拡散時間(hr)	拡散時間(sec)	拡散距離( $\mu\text{m}$ )	発光特性
0.5	1800	0.30	△
2	7200	0.60	○
8	28800	1.20	◎
16	57600	1.70	○
32	115200	2.40	×
72	259200	3.61	×

【0037】

なお、接合界面の位置、即ち拡散距離は、SEM (secondary electron microscope)により各発光ダイオードの基板の劈開面を観察し、SEM像の濃淡によって特定した。

【0038】

その結果、拡散距離が0.3～約2.0  $\mu\text{m}$ の範囲（即ち、拡散時間が0.5時間、2時間、8時間、16時間の場合）では緑色発光を確認でき、発光強度もほぼ良好であった。なお、発光中心波長は、550 nmから570 nmであった。

【0039】

一方、拡散距離が2.0  $\mu\text{m}$ を越える範囲（即ち、拡散時間が32時間、72時間の場合）では、緑色発光を観察することはできなかった。

【0040】

このように、拡散距離を0.3～約2.0  $\mu\text{m}$ の範囲に限定することにより、発光強度の高い発光ダイオードを得ることができることを確認できた。

【0041】

なお、本実施形態では、ZnTe基板中へのAl拡散を例示したが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではなく、基板としてZnSeやZnO等のII-VI族基板を用いても同様の効果が期待できるし、その場合においても、拡散源はAlに限られるものではなく、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

【0042】

また、上記実施形態では、光電変換機能素子として発光ダイオードを作製する場合についても述べたが、これに限らずレーザダイオード等その他の光電変換機能素子にも適用可能である。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、周期表第12（2B）族元素及び第16（6B）族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散によりpn接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して

成る光電変換機能素子であって、前記拡散の深さを上記基板の表面から  $0.3\ \mu\text{m}$  以上  $2.0\ \mu\text{m}$  以下としたので、拡散の深さの限定により光の吸収による減衰を低減して発光強度を高めることができるという優れた効果がある。

【0 0 4 4】

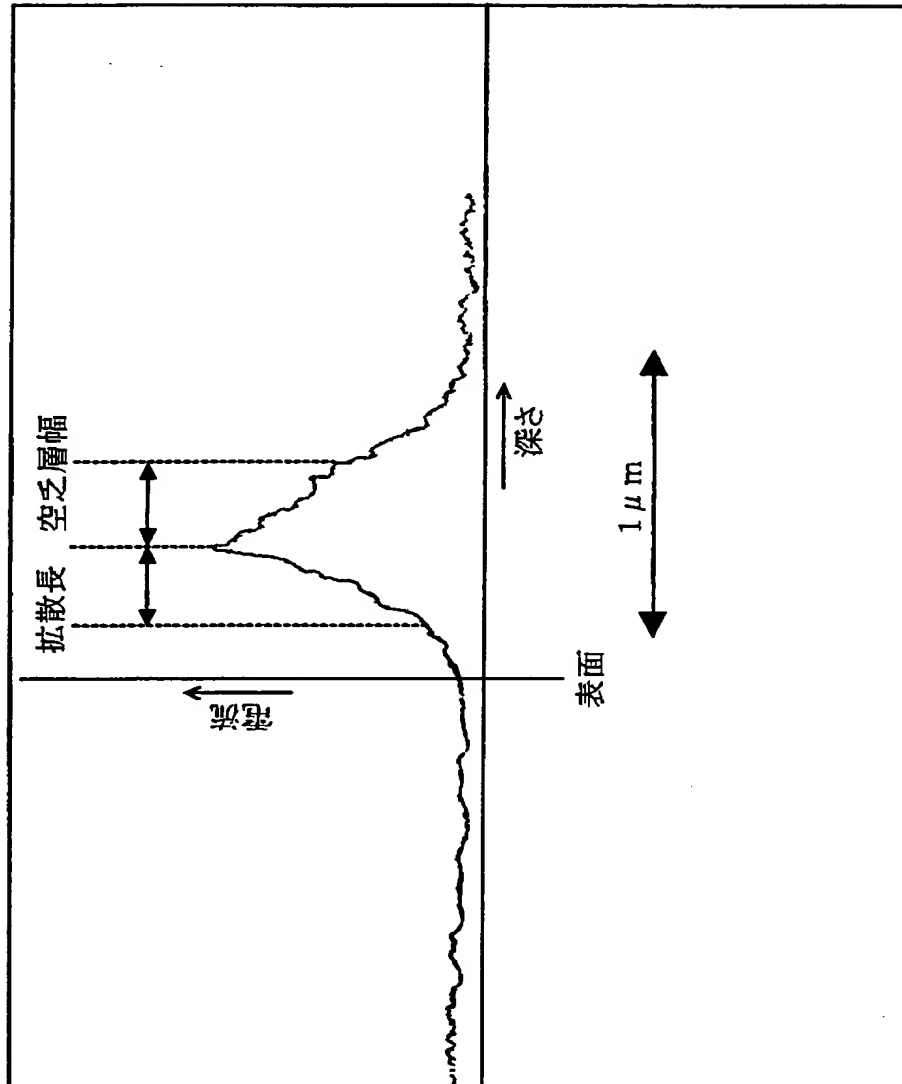
【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、基板の断面を E B I C 法で測定した結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光強度の高い光電変換機能素子を提供する。

【解決手段】 周期表第 1 2 ( 2 B ) 族元素及び第 1 6 ( 6 B ) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散により p n 接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して成る光電変換機能素子であって、前記拡散の深さを上記基板の表面から 0 . 3  $\mu$  m 以上 2 . 0  $\mu$  m 以下とした。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 {000231109}

1. 変更年月日 1993年12月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
氏 名 株式会社ジャパンエナジー

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**